

5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-348224**(43)Date of publication of application : **18.12.2001**

(51)Int.Cl.

C01G 45/00
H01M 4/02
H01M 10/40
// H01M 4/58

(21)Application number : **2001-108680**(71)Applicant : **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD**(22)Date of filing : **06.04.2001**

(72)Inventor : **FUKITA TOKUO**
MIYAZAKI HIROMITSU
KATAOKA KENJI

(30)Priority

Priority number : **2000105795** Priority date : **07.04.2000** Priority country : **JP**

**(54) LITHIUM-MANGANESE MULTI COMPONENT OXIDE AND METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME AS WELL AS LITHIUM BATTERY USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-manganese multi component oxide which has an excellent high-temperature characteristic adequate for a lithium battery and is subjected to adherence treatment of a high charging and discharging capacity and a method for industrially, cost effectively and advantageously manufacturing the same.

SOLUTION: This lithium-manganese multi component oxide has a coating layer on its surface. This coating layer includes at least one metal element selected from the group consisting of Co, Fe and Ni and has a crystalline structure of the same shape as the shape of the crystals included in the lithium- manganese multi component oxide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348224

(P2001-348224A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z 5 H 0 6 0
// H 0 1 M 4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-108680(P2001-108680)	(71) 出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22) 出願日	平成13年4月6日(2001. 4. 6)	(72) 発明者	吹田 徳雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-105795(P2000-105795)	(72) 発明者	宮崎 裕光 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
(32) 優先日	平成12年4月7日(2000. 4. 7)	(72) 発明者	片岡 健治 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム・マンガン複合酸化物及びその製造方法並びにそれを用いてなるリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム電池に好適な高温特性が優れ、且つ充放電容量の高い被着処理されたリチウム・マンガン複合酸化物及びそれを工業的、経済的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】本発明は、表面に被覆層を有するリチウム・マンガン複合酸化物であって、前記被覆層がC o、F e及びN iからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素とM nとを含み、リチウム・マンガン複合酸化物に含まれる結晶と同形の結晶構造を有することを特徴とするリチウム・マンガン複合酸化物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に被覆層を有するリチウム・マンガン複合酸化物であって、前記被覆層がCo、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素とMnとを含み、リチウム・マンガン複合酸化物に含まれる結晶と同形の結晶構造を有することを特徴とするリチウム・マンガン複合酸化物。

【請求項2】前記結晶がスピネル型であることを特徴とする請求項1記載のリチウム・マンガン複合酸化物。

【請求項3】前記被覆層が少なくともCoとMnを含むことを特徴とする請求項1記載のリチウム・マンガン複合酸化物。

【請求項4】Co、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素が、リチウム・マンガン複合酸化物及び被着層中のMnの総量に対し、0.05～20原子%被着されることを特徴とする請求項1記載のリチウム・マンガン複合酸化物。

【請求項5】0.0001モル/リットル以上のフリー水酸イオンの存在下で、前記被覆層を被着することを特徴とする請求項1記載のリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項6】リチウム・マンガン複合酸化物を含むスラリー中に、Co、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物と塩基性化合物とを、フリー水酸イオン濃度が0.0001モル/リットル以上になるように添加し反応させる工程を含むことを特徴とする前記金属元素を少なくとも含む被覆層を表面に有するリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項7】フリー水酸イオンが5モル/リットル以下であることを特徴とする請求項5または6記載のリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項8】被着を非酸化性雰囲気で行うことを特徴とする請求項5または6記載のリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項9】被着後に酸化することを特徴とする請求項5または6記載のリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項10】請求項1記載のリチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池の正極材料などに有用な化合物であるリチウム・マンガン複合酸化物、及びその製造方法、並びにそれを用いてなるリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は高電圧で、充放電サイクル特性に優れ、且つ軽量、小型であるため、近年急速に普及してきており、特に4V級の高起電力のものが

求められている。このようなリチウム二次電池としてコバルトまたはニッケルとリチウムとの複合酸化物を正極活物質として用いたものが知られているが、コバルトやニッケルは高価であり、また将来的な資源の枯渇が問題とされている。

【0003】マンガンとリチウムとの複合酸化物である化学式 $LiMn_2O_4$ などで表されるスピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムは、4V級のリチウム二次電池の正極活物質として有用であり、また原料となるマンガンの安価で資源的に豊富であるので、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムに替わるものとして有望である。

【0004】前記の化学式で表されるマンガン酸リチウムは化学量論組成であり、これを正極活物質として用いた4V級のリチウム電池は148mAh/gの理論容量を有する。しかし、このようなマンガン酸リチウムを用いるリチウム二次電池は、特に高温下でのサイクル特性及び保存特性が充分ではなく、例えば50℃以上では、充放電を繰り返すと電池容量が大幅に減少し、保存中の経時的な電池容量の低下も著しく、高温での特性に優れたマンガン酸リチウムが求められていた。

【0005】従来より、マンガン酸リチウム粒子の表面に異種の金属化合物を被着することで、サイクル特性や保存特性を改良する方法が知られており、特開平10-116615号公報には、pHを9に調整することで遷移金属化合物を水溶液中でリチウムマンガン酸化物に沈析させた後、真空中で150℃以下で乾燥、脱水する方法が開示されている。しかし、この方法では遷移金属化合物がリチウムマンガン酸化物の表面への密着性が悪く、高温特性の改良効果は不十分であった。特開2000-169152号公報には、アルカリ水溶液中でリチウム・マンガン複合酸化物粒子粉末とコバルト化合物とを20～100℃で酸化反応させ、リチウム・マンガン複合酸化物上にコバルト酸化物をエピタキシャル成長させたコバルト被着型リチウム・マンガン複合酸化物が開示されているが、充放電容量が低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】本発明は以上に述べた従来技術の問題点を克服し、リチウム電池に好適な高温特性が優れ、且つ充放電容量の高い被着処理されたリチウム・マンガン複合酸化物及びそれを工業的、経済的に有利に製造する方法を提供するものである。

【0007】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、リチウム・マンガン複合酸化物の表面にこれと同形の結晶構造を有する結晶性の被覆層を被着し、この被覆層が少なくとも特定の元素とマンガンを含んでいれば、常温下ばかりでなく、高温下でもサイクル特性及び保存性に優れ、且つ充放電容量が低下しないことを見出した。

【0008】すなわち本発明は、表面に被覆層を有する

リチウム・マンガン複合酸化物であって、前記被覆層がCo、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素とMnとを含み、リチウム・マンガン複合酸化物に含まれる結晶と同形の結晶構造を有することを特徴とするリチウム・マンガン複合酸化物、及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウム・マンガン複合酸化物を用いてなるリチウム電池に関する。

【0009】

【発明実施の形態】本発明のリチウム・マンガン複合酸化物は、Co、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素とMnとを少なくとも含む被覆層が表面に被着されたもので、この被覆層は結晶性でリチウム・マンガン複合酸化物と同じ結晶形を有している。このものは、高温特性が優れるばかりでなく、充放電容量がほとんど低下せずリチウム・マンガン複合酸化物本来の良好な電池特性を有している。その理由については必ずしも明確ではないが、一般的にサイクル特性や保存特性が低下するのは、マンガンイオンがリチウム・マンガン複合酸化物と電解液との接触界面から溶出するためであり、特に高温下ではこの現象が著しくなるからである言われている。本発明では被覆層とリチウム・マンガン複合酸化物の格子定数にほとんど差が無く、これらが連続的な構造の結晶となるので密着性が優れ、リチウム・マンガン複合酸化物の表面が十分に保護されていると考えられる。一方、被覆層によって表面が覆われていても、被覆層中に前記金属元素とMnとが含まれることにより、リチウムイオンの挿入・脱離が阻害され難く、充放電容量が低下しないのではないかと推測される。

【0010】本発明では被覆層の組成は均一である必要は無く、例えば被覆層中のMnに濃度勾配があっても、あるいはMnがランダムに存在していても良い。前記金属元素は酸化物等の化合物として被覆層に含まれていても良く、またMnは酸化物等の単独の化合物、あるいは前記金属元素との複合酸化物等の複合化合物として含まれていても良く、特に制限は無い。被覆層の結晶形はリチウム・マンガン複合酸化物と同形であれば特に制限は無いが、後述のようにリチウム・マンガン複合酸化物としてはスピネル型のものが好ましいので、これと同じスピネル型であるのが好ましい。なお、本発明の目的を害さない範囲で非晶質や結晶形の異なる部分を製造上の不純物として少量、好ましくは5%以下含んでいてもよい。被覆層に含まれる金属元素の被着量は、リチウム・マンガン複合酸化物及び被覆層中のMnの総量に対し0.05~20原子%で、被着量が0.05原子%より低いと所望の効果が得られず、より好ましい範囲は0.1~10原子%であり、さらに好ましくは0.1~5原子%である。また、被覆層中に含まれるMnの量は、Co、Fe、Niの総量に対し0.1~50原子%である。Co、Fe、Niは前記のように少なくとも1種が

用いられていれば良く、2種または3種を併用して処理しても構わないが、中でもCoは特に効果が高い。被覆層中にはCo、Fe、Ni及びMn以外の元素を、様々な目的に応じて適宜含ませることができる。そのような元素としてMg、Ca、V、Cu、Zn、Li等が挙げられ、これらの元素が被覆層中に含まれる量は、例えばCo、Fe、Niの総量に対し0.05~50原子%である。

【0011】このような被覆層は、前記金属元素を含む化合物及びMnを含む化合物と塩基性化合物とを反応させて、リチウム・マンガン複合酸化物に被着させても良い。しかし、本発明の製造方法ではフリー水酸イオンが0.0001モル/リットル以上の強アルカリ性下で、前記被覆層を被着させる。また、本発明の製造方法では、リチウム・マンガン複合酸化物を含むスラリー中に、Co、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物と塩基性化合物とをフリー水酸イオン濃度が0.0001モル/リットル以上になるように添加し反応させる工程により、前記金属元素の少なくとも一種を含む、好ましくは前記金属元素の少なくとも一種とMnを含む被覆層を被着させる。いずれの方法も、具体的には先ずリチウム・マンガン複合酸化物を有機溶媒などの媒液中に、好ましくは水中に均一に分散させ、これを含有するスラリーを調製する。リチウム・マンガン複合酸化物粒子の焼結や凝集の程度に応じ、ラインミル、サンドミル、ボールミルなどの分散機を用いて公知の方法により適宜湿式粉碎や整粒を行ってもよい。

【0012】次いで、前記のスラリーにCo、Fe及びNiからなる群から選ばれる1種の金属元素を含む化合物の溶液と塩基性化合物とを、スラリー中のフリー水酸イオンの濃度が0.0001モル/リットル以上になるように添加し反応させると、前記の被覆層がその表面に被着される。添加する金属元素の化合物としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩などの塩類、あるいは水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物などが、塩基性化合物にはアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩などを用いることができる。これらの化合物の添加方法としては、塩基性化合物を先に添加した後金属化合物の溶液を添加するか、両者を同時に添加する方法がいずれも均一に被着されるので好ましい。

【0013】Co、Fe、Niの塩は塩基性化合物と反応して水酸化物、オキシ水酸化物あるいは酸化物として析出し、フリー水酸イオン濃度が0.0001モル/リットル以上になるとこれらの錯体化が進む。あるいは、前記金属元素の水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物をスラリー中に添加した場合も、0.0001モル/リットル以上のフリー水酸イオンの存在下では錯体化する。以上のことから、本方法により前記被覆層が被着されるのは、(1) 前記錯体がリチウム・マンガン複合酸化物中

のマンガンの一部と反応しながら、表面に結晶性の被覆層を生成させる、(2) 前記錯体が結晶性の被覆層を生成させた後、リチウム・マンガン複合酸化物中のマンガンの一部が被覆層へ拡散する、(3) 強アルカリ性下でリチウム・マンガン複合酸化物からマンガンの一部が溶出し、マンガンと前記錯体が反応して更に錯体を形成し、結晶性の被覆層を生成させる等ではないかと推測される。従って、被着処理の際に、アンモニア、EDTAなどの錯化剤を添加しても良い。

【0014】被着処理は、通常25～200℃の温度で0.5～20時間で行うことができ、フリー水酸イオン濃度などの反応条件によって適宜設定できる。被着処理の雰囲気には特に制限は無いが、スラリー中に窒素等の不活性気体を吹き込むなどして非酸化性雰囲気中で被着すると、添加した前記金属元素の化合物が反応する前に酸化されず、反応が進みやすいので好ましい。

【0015】尚、本発明でいうフリー水酸イオンとは、所定量の金属化合物及び塩基性化合物の添加が終了した後、スラリー中に存在する水酸イオンを言う。フリー水酸イオン濃度が0.0001モル/リットルより低いと、金属化合物の被覆層の形成が充分ではなく、良好な高温特性を得られない。フリー水酸イオン濃度を高くすると、短時間で本発明が目的とする被覆層を形成することができるが、5モル/リットル以上ではその効果は飽和するので、工業的に有利ではなく、フリー水酸イオン濃度の範囲としては0.0001～5モル/リットルであり、0.001～3モル/リットルが好ましく、0.01～2モル/リットルがさらに好ましい。

【0016】本方法で被着処理を行うと、リチウム・マンガン複合酸化物が部分的に還元される場合があり、これは電池特性上好ましくないので、被着後はスラリー中または大気中で酸化するのが好ましい。その後はろ過、水洗を適宜行い、50～200℃、好ましくは90～150℃で乾燥する。乾燥は大気中などの酸化性雰囲気、あるいは窒素などの非酸化性雰囲気のいずれで行っても良い。50℃以下であると乾燥速度が遅く工業的に有利でなく、また200℃以上では被覆層が構造変化し、本発明の被覆層が得られない。乾燥後の被着処理されたリチウム・マンガン複合酸化物は、その凝集状態に応じて粉碎を行っても良い。

【0017】本発明で用いるリチウム・マンガン複合酸化物は、一般式 $Li_xMn_yO_4$ または $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ (MはFe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、B、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素)で表される化合物であって、式中のX、Yの値が $(1+X)/(2-X-Y)$ で表して0.3～1.5の範囲が好ましい組成物である。特に一般式 $LiMn_2O_4$ や、 $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ などで表されるスピネル型の結晶構造を有するものが好ましく、リチウム・マンガン

複合酸化物の単一相であっても、リチウム・マンガン複合酸化物とマンガン酸化物の混合物であってもよい。

【0018】このようなリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法には特に制限は無く、マンガン酸化物とリチウム化合物を混合した後加熱焼成しても、マンガン酸化物、酸と反応させたマンガン酸化物またはマンガン酸の1種とリチウム化合物とを水などの媒液中で反応させ、得られたリチウム・マンガン複合酸化物の前駆体を加熱焼成してもよい。しかし、後者の方法は結晶性の優れたリチウム・マンガン複合酸化物が得られるので好ましく、予め酸と反応させたマンガン酸化物やマンガン酸はリチウム化合物との反応性が良いので、これを用いるとさらに好ましい。

【0019】また、平均粒子径が0.1～50 μm の大粒子径のものを用いれば、最終的に得られる被着処理されたリチウム・マンガン複合酸化物は、正極活物質として充填性に優れているので好ましい。このような大粒子径のものは、例えばリチウム・マンガン複合酸化物を焼結させて粒子成長させても良いが、マンガン酸化物をシード(核晶、種結晶のこと以下シードという)として、これを媒液中で粒子成長させた後、リチウム化合物と反応させると結晶性が良く、粒子径や粒度分布が整ったものが得られるので好ましい。

【0020】次に本発明は前記のリチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いてなるリチウム電池である。本発明でいうリチウム電池とは、負極にリチウム金属を用いた一次電池、及び負極にリチウム金属を用いた充電可能な二次電池、負極に炭素材料、スズ化合物、チタン酸リチウムなどを用いた充電可能なリチウムイオン二次電池のことをいう。本発明のリチウム・マンガン複合酸化物は表面に特定の被覆層が被着されているので、これをリチウム二次電池の正極活物質として用いると、特に50℃のような高温下で、充放電時にマンガンイオンの溶出が起こり難く、サイクル特性や保存特性にも優れるばかりでなく、充放電容量の大きいものにもなる。

【0021】リチウム電池用正極は、コイン型電池用とする場合には、本発明のリチウム・マンガン複合酸化物粉体に、アセチレンブラックや、カーボン、グラファイト粉末などの炭素系導電剤や、ポリ四フッ化エチレン樹脂や、ポリビニリデンフルオライド樹脂などの結着剤を添加、混練し、成型して得ることができる。さらに、円筒型、あるいは角型電池用とする場合には、本発明のリチウム・マンガン複合酸化物粉体に、これらの添加物以外にN-メチルピロリドンなどの有機溶剤も添加し、混練してペースト状とし、アルミニウム箔のような金属集電体上に塗布し、乾燥して得ることができる。

【0022】リチウム電池の電解液には、電気化学的に安定な、すなわちリチウムイオン電池として作動する電位範囲より広い範囲で、酸化、還元されることのない極

性有機溶媒に、リチウムイオンを溶解させたものを使用することができる。極性有機溶媒としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、 γ -ブチラクトンなどや、それらの混合液を用いることができる。リチウムイオン源となる溶質には、過塩素酸リチウムや六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ素酸リチウムなどを用いることができる。また電極間には多孔性のポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルムが、セパレータとして配置される。

【0023】電池の種類としては、ペレット状の正極と負極の間にセパレータを置き、ポリプロピレン製のガasketのついた封口缶に圧着し、電解液を注入し、密閉したコイン型のものや、正極材料や負極材料を金属集電体上に塗布し、セパレータをはさんで巻き取り、ガasketのついた電池缶に挿入し、電解液を注入し、封入した円筒型のものなどが挙げられる。また特に電気化学特性を測定することを目的とした三極式の電池もある。この電池は正極と負極以外に参照極も配置し、参照極に対して他の電極の電位をコントロールすることにより、各電極の電気化学的な特性を評価するものである。

【0024】リチウム・マンガン複合酸化物の正極材料としての性能については、負極に金属リチウム等を用いて二次電池を構成し、適当な電圧範囲を定電流で充放電することにより、その容量を測定することができる。また充放電を繰り返すことにより、容量の変化からそのサイクル特性の良否を判断することができる。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】実施例1

1. マンガン水酸化物の合成

8.37モル/リットルの水酸化ナトリウム溶液0.653リットルと、水0.419リットルをステンレス製の反応容器に仕込んだ。この中に窒素ガスを2.5リットル/分で吹き込みながら、硫酸マンガン($MnSO_4$ として88.06%含有)0.937kgを3.75kgの水に溶解した溶液を攪拌しながら急速に添加し70℃で中和した。その後、70℃で3時間熟成してマンガンの水酸化物を得た。

【0027】2. マンガン酸化物シードの合成
得られたマンガン水酸化物を含む溶液を攪拌しながら、空気を2.5リットル/分で吹き込み70℃の温度で酸化し、pHが6.4になった時点で酸化を終了させ、マンガン酸化物シードを得た。

【0028】3. マンガン酸化物シードの成長
上記のマンガン酸化物シードを含む溶液を70℃に保ち、硫酸マンガン($MnSO_4$ として88.06%含有)5.618kgを水21.28kgに溶解した水溶液を添加した後、攪拌下で空気/窒素=1/1の混合ガ

スを2.5リットル/分で吹き込みながら、8.37モル/リットルの水酸化ナトリウム4.567リットルを64時間かけて添加し、中和、酸化させてマンガン酸化物シードを成長させた後、ろ過、水洗してマンガン酸化物を得た。

【0029】4. マンガン酸化物と酸との反応
マンガン酸化物(Mn 換算1200g)を水に分散させたスラリーをステンレス製反応容器に仕込み60℃に昇温した。このスラリー中に1モル/リットルの硫酸3.50リットルを1時間かけて攪拌しながら添加し、その後2時間反応させてからろ過水洗して、酸と反応させたマンガン酸化物を得た。

【0030】5. リチウム・マンガン複合酸化物の前駆体の合成

酸と反応させたマンガン酸化物(Mn 換算500g)を水に分散させたスラリーに水酸化リチウム一水塩5.234モルを添加して溶解させた後、水を加えて1.11リットルにしガラス製反応容器に仕込んだ。空気を1.5リットル/分でこのスラリーに吹き込み、攪拌しながら90℃に昇温して14時間反応させた後、温度を60℃まで冷却し、ろ過した後、0.05モル/リットルの水酸化リチウム水溶液で洗浄し、リチウム・マンガン複合酸化物の前駆体を得た。

【0031】6. リチウム・マンガン複合酸化物の前駆体の焼成

リチウム・マンガン複合酸化物の前駆体を110℃で12時間乾燥させた後、空気中で750℃で3時間加熱焼成してリチウム・マンガン複合酸化物を得た。リチウム・マンガン複合酸化物の比表面積は0.94m²/gであった。

【0032】7. Co、Mnを含む被覆層の被着処理
リチウム・マンガン複合酸化物(Mn 換算で200g)をミキサーで水中に分散させスラリー化した後、反応容器に仕込んだ。次いで4.5モル/リットルの水酸化リチウム水溶液95.2ミリリットルを添加し、液量が1.00リットルになるように調製した。このスラリーに窒素ガスを吹き込み、60℃に昇温した後、コバルトとして50g/リットルの塩化コバルト水溶液128.5ミリリットルを1時間かけて添加し、5時間反応させた後冷却した。水酸化リチウムの添加量は、塩化コバルトとの反応後のフリー水酸イオン濃度が、0.20モル/リットルになるように設定した。冷却後、ろ過、洗浄を行い、110℃で12時間乾燥し、Co、Mnを含む本発明の被覆層を被着処理したリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料A)

【0033】実施例2

1. リチウム・マンガン複合酸化物の前駆体の合成
実施例1の第4の工程で得られた酸と反応させたマンガン酸化物を用い、水酸化リチウム一水塩の添加量を5.190モル、反応時間を16時間とした以外は、実施例

1の第5の工程と同様にしてリチウム・マンガン複合酸化物の前駆体を得た。

【0034】2. リチウム・マンガン複合酸化物の前駆体の焼成

リチウム・マンガン複合酸化物の前駆体を実施例1の第6の工程と同様に加熱焼成してリチウム・マンガン複合酸化物を得た。このリチウム・マンガン複合酸化物の比表面積は、 $1.01\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0035】3. Co、Mnを含む被覆層の被着処理
塩化コバルトと水酸化リチウムとの反応時間を12時間とした以外は、実施例1の第7の工程と同様にしてCo、Mnを含む被覆層化合物を被着処理したリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料B)

【0036】実施例3

1. Fe、Mnを含む被覆層の被着処理

実施例2の第2の工程で得られたリチウム・マンガン複合酸化物(Mn換算で200g)をミキサーで水中に分散させスラリー化した後、反応容器に仕込んだ。次いで4.5モル/リットルの水酸化リチウム水溶液94.8ミリリットルを添加し、液量が1.00リットルになるように調製した。このスラリーに窒素ガスを吹き込み、60℃に昇温した後、鉄として50g/リットルの硫酸第一鉄水溶液122.0ミリリットルを1時間かけて添加し、12時間反応させた後冷却した。水酸化リチウムの添加量は、硫酸第一鉄との反応後のフリー水酸イオン濃度が、0.20モル/リットルになるように設定した。冷却後、ろ過、洗浄を行い、空气中110℃で12時間乾燥し、Fe、Mnを含む被覆層化合物を被着処理したリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料C)

【0037】実施例4

1. Co、Mnを含む被覆層の被着処理

実施例2の第2の工程で得られたリチウム・マンガン複合酸化物を用い、水酸化リチウム水溶液の添加量を233.8ミリリットルとした以外は実施例2の第3の工程と同様にしてCo、Mnを含む被覆層化合物を被着処理したリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料D)
水酸化リチウムの添加量は、塩化コバルトとの反応後のフリー水酸イオン濃度が、0.80モル/リットルになるように設定した。

【0038】実施例5

1. Co、Mnを含む被覆層の被着処理

実施例2の第2の工程で得られたリチウム・マンガン複合酸化物を用い、塩化コバルトと水酸化リチウムとの反応温度を90℃とした外は、実施例2の第3の工程と同様にしてCo、Mnを含む被覆層化合物を被着処理したリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料E)

【0039】実施例6

1. Co、Mnを含む被覆層の被着処理

実施例2の第2の工程で得られたリチウム・マンガン複合酸化物を用い、塩化コバルトと水酸化リチウムを反応

させた後、1リットル/分でスラリー中に空気を3時間流通して酸化させた以外は、実施例2の第3の工程と同様にしてCo、Mnを含む被覆層化合物を被着処理したリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料F)

【0040】比較例1

第7の工程のCo、Mnを含む被覆層の被着処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様の方法でリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料G)

【0041】比較例2

第3の工程のCo、Mnを含む被覆層の被着処理を行わなかったこと以外は実施例2と同様の方法でリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料H)

【0042】比較例3

1. Coの被着処理

実施例2の第2の工程で得られたリチウム・マンガン複合酸化物(Mn換算で200g)をミキサーで水中に分散させスラリー化した後、反応容器に仕込んだ。次いで4.5モル/リットルの水酸化リチウム水溶液261ミリリットルを添加し、液量が1.00リットルになるように調製した。このスラリーに窒素ガスを吹き込みながら、コバルトとして50g/リットルの塩化コバルト水溶液93.3ミリリットルを添加した後、90℃に昇温し、昇温後窒素ガスを停止した。引き続き、3リットル/minで空気を3時間流通させ酸化した。冷却後、ろ過、洗浄を行い、空气中110℃で12時間乾燥し、Co化合物を被着処理したリチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料I)

【0043】評価1

実施例1で得られた試料B、及び比較例2で得られた試料Hについて、管電圧50KV、管電流200mAの高出力CuK α 線を用いて粉末X線回折を測定した。

【0044】試料B、Hの粉末X線回折パターンを図

1、その結果を表1に示す。何れの試料もスピネル単独の回折ピークしか認められない。本発明の被覆層を表面に被着処理したことにより、回折角が低角側にシフトし、半値幅が増加傾向を示す。ピーク面積に関しては、主ピークなど減少傾向を示すピークがある一方、増加傾向を示すものがある。特に面指数(220)の回折ピークが最も増加傾向を示した。これらの結果から、リチウム・マンガン複合酸化物の結晶形と同じ結晶形を有し、やや格子定数が広く、かつ(220)の回折強度の強い物質からなる表面被覆層が生成していると考えられる。この様な化合物としては試料Bの場合MnCo₂O₄が考えられ、Co₃O₄の様な格子定数の小さいコバルト単独のスピネル化合物は考えられない。ただ実際の被覆層の組成は前式の様な定比組成になっているとは限らず、マンガンとコバルトを含む、場合によってはリチウムを含むより幅広い組成のスピネル化合物が生成していると考えられる。また、試料Bについて粒子最表面から数nmの内部、すなわち被覆層に相当する部分のEDX

分析を行った。この結果を表2に示す。EDX分析でも被覆層中にはC oとMnとが存在していることが分かる。

【0045】

【表1】

面指数	試料B			試料H		
	回折角 (度)	ピーク面積 (arb.unit)	半値幅 (度)	回折角 (度)	ピーク面積 (arb.unit)	半値幅 (度)
(111)	18.584	74634	0.149	18.587	82400	0.143
(220)	30.638	712	0.177	30.658	588	0.133
(311)	36.079	37228	0.144	36.090	37811	0.151
(222)	37.753	7088	0.129	37.786	7319	0.134
(400)	43.881	38534	0.170	43.892	44176	0.148
(331)	48.069	7299	0.151	48.078	7432	0.140
(611)	58.107	15267	0.185	58.115	14786	0.149
(440)	63.835	23696	0.159	63.851	23667	0.151

【0046】

【表2】

Co (原子%)	Mn (原子%)	O (原子%)
34.5	10.3	55.2

【0047】評価2

実施例1～6、比較例1～3で得られたリチウム・マンガニ複合酸化物(試料A～I)を正極活物質とした場合のリチウム二次電池の充放電特性、及びサイクル特性を評価した。電池の形態や測定条件について説明する。

【0048】上記各試料と、導電剤としてのグラファイト粉末、及び結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂を重量比で70:24:6で混合し、乳鉢で練り合わせ、直径10mmの円形に成型してペレット状とした。ペレットの重量は40mgであった。このペレットに直径10mmの円形に切り出した金属チタン製のメッシュを重ね合わせ、14.7MPaでプレスして正極とした。

【0049】この正極を120℃で4時間真空乾燥した後、露点-70℃以下のグローブボックス中で、密閉化可能なコイン型評価用セルに組み込んだ。評価用セルには、材質がステンレス(SUS316)製で、外径20mm、高さ1.6mmのものをを用いた。負極には厚み0.5mmの金属リチウムを直径14mmの円形に成形したものを用いた。非水電解液として、1モル/リットルとなる濃度でLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液(体積比で1:2に混合)を用いた。

【0050】正極は評価用セルの下部缶に置き、その上にセパレーターとして多孔性ポリプロピレンフィルムを置いて、その上から非水電解液をスポイドで7滴滴下した。さらにその上に負極をのせ、ポリプロピレン製のガasketのついた上部缶を被せて外周縁部をかしめて密

封した。尚、厚みを調整するため、必要に応じてセパレーターの上下に親水化処理したポリプロピレン製不織布を置いた。

【0051】作製したコイン型評価用セルを、専用の電池ホルダーにセットし、5kgの荷重をかけた状態で電池特性を測定した。充放電容量の測定は、電圧範囲を4.3Vから3.5Vに、充放電電流を0.84mA(約3サイクル/日)に設定して、定電流で行った。25℃で2回目のサイクルに測定した数値を初期充放電特性とした。サイクル特性の測定は25℃と50℃で行い、それぞれの容量維持率%{(30回目の放電容量/5回目の放電容量)×100}で表した。

【0052】評価3

試料A～Iをそれぞれ3g計量し、容量50ミリリットルの蓋付きの耐熱性テフロン(R)容器に入れた。これらを内部がアルゴン置換され露点が-70℃以下に保持されたグローブボックス内に設置された真空換体乾燥機中に移し、120℃で4時間加熱乾燥した。

【0053】真空乾燥後、常圧に戻して室温まで自然放冷し、次いで1モル/リットルとなる濃度でLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合液(体積比で1:1に混合)15ミリリットルをそれぞれの容器に添加した。

【0054】それぞれの容器の蓋を閉め、真空換体乾燥機中で常圧下60℃で168時間保持し、冷却してから蓋を開け、ジメチルカーボネート7.5ミリリットルを添加した後、溶液を取り出しPTFEフィルター(孔径0.2μm)を用いて自然ろ過した。ろ液はグローブボ

ックス外に持ち出し、ICP分析で溶液中のマンガンイオンの濃度を測定した。

【0055】試料A～Iの初期充放電特性、サイクル特性及びマンガンの溶出量を表3に示す。本発明により得られたC_oまたはFeとMnとを含む被覆層を表面に被着されたリチウム・マンガン複合酸化物は、特に高温下でのサイクル特性が、被着処理されていないリチウム・

マンガン複合酸化物より優れており、初期充放電特性は同等である。また、従来のC_o被覆を表面に被着したもののよりサイクル特性、初期充放電特性のいずれも優れている。さらに、いずれの比較例よりもマンガン溶出量が少ないことがわかる。

【0056】

【表3】

	試料	初期充放電特性（25℃）			サイクル特性		マンガン 溶出量 (ppm)
		充電 (mAh/g)	放電 (mAh/g)	効率 (%)	容量維持率 (%)		
					25℃	50℃	
実施例1	A	117.7	117.0	99.4	96.0	96.9	5.2
実施例2	B	120.4	119.6	99.4	96.7	98.2	3.8
実施例3	C	118.9	117.8	99.1	96.4	92.5	8.2
実施例4	D	119.1	117.5	98.7	96.5	98.0	3.0
実施例5	E	120.9	119.5	98.8	96.1	94.0	9.6
実施例6	F	120.1	119.0	99.1	97.6	93.8	2.3
比較例1	G	118.7	117.7	99.2	93.2	90.7	30.0
比較例2	H	120.8	119.8	98.8	96.0	91.5	33.0
比較例3	I	116.2	114.5	98.5	96.8	91.7	46.0

【0057】

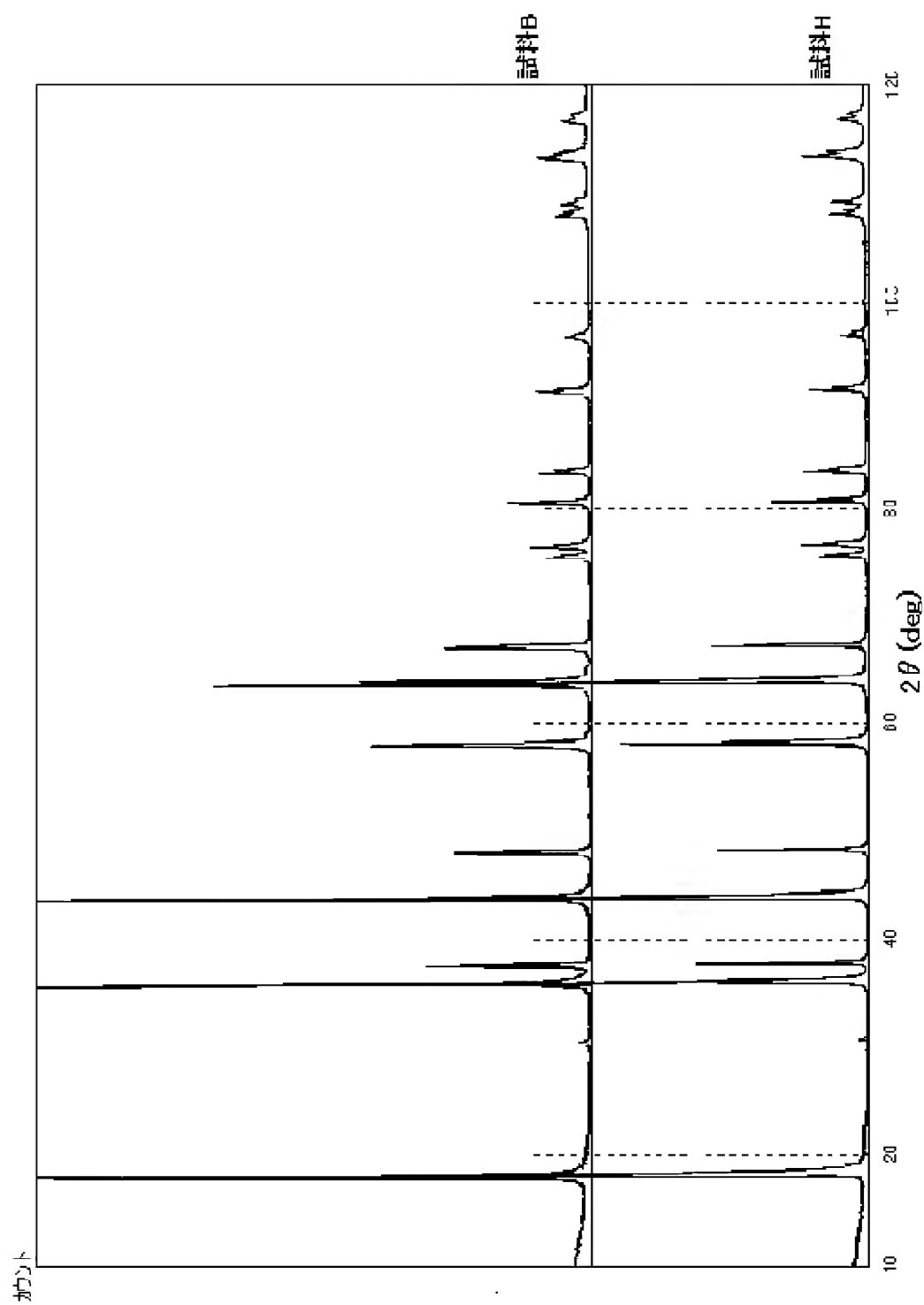
【発明の効果】本発明は、表面に被覆層を有するリチウム・マンガン複合酸化物であって、前記被覆層がC_o、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素とMnとを少なくとも含み、リチウム・マンガン複合酸化物に含まれる結晶と同形の結晶構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物である。本発明のリチウム・マンガン複合酸化物は、処理された被覆層の密着性が高く、粒子表面の保護性に優れ、電解液と接触しても、マンガンイオンが溶解し難い。そのため、リチウム

・マンガン複合酸化物の劣化が進行し難くなるので、これを正極活物質として用いたリチウム電池は、サイクル特性や保存特性が、特に50℃のような高温下において良好である。また、この被覆層はリチウム・マンガン複合酸化物に含まれるリチウムイオンの挿入・脱離を阻害し難いので、充放電容量が低下しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は試料B及び試料HのX線チャートである。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AB05 AC06 AD06
AE05
5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL12
AM03 AM04 AM07 CJ14 CJ28
DJ17 HJ02 HJ10
5H050 AA07 AA08 AA10 BA16 BA17
CA09 CB12 FA18 FA19 GA15
GA27 HA02 HA10